Mis Caen

ÉTUDE DE LA SULFURATION DE L'ISOPHORONE

Max EBEL

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0017

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1961-1962

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM. LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
DANGEARD	Professeur (Géologie)
SCHERER	Professeur (Physique Générale)
APERY	Professeur (Calcul Différentiel et Intégral)
JACQUET	Professeur (Microbiologie)
BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM. PITOT	Professeur (Botanique)
CAMPBELL	Professeur (Mécanique Rationnelle)
BACHELET	Professeur (Chimie)
MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
VIALLE	Professeur (Chimie)
COJAN	Professeur (Physique)
PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
PHAM	Professeur (Mathématiques)
GIACOMO	Professeur (Physique)
REY	Professeur (Zoologie)
MONIER	Professeur (Minéralogie)
CONIA	Professeur (Chimie)
PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM. ROMANET	Professeur (Chimie)
BINET	Professeur (Botanique)
THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
NATAF	Maître de Conférences (Mathématiques)
GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM. MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
GRAF	Maître de Conférences (Physique)
KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme CONNES	Maître de Conférences (Physique)
MM. BENOIT	Maître de Conférences (Physique)
BOK	Maître de Conférences (Physique Appliquée)
DESCHANVRES	Maître de Conférences (Chimie)
BOULLARD	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
Mme BLANCHETON	Chargée d'Enseignement (Mathématiques)
M. CAUCAL	Secrétaire Principal des Facultés de Droit et des Sciences.

A Monsieur le Doyen N.LOZAC'H

A Monsieur L.LEGRAND

A ma Famille

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen sous la direction de M.le Doyen LOZAC'H. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a bien voulu guider mes recherches.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma sincère et vive reconnaissance à M.LEGRAND dont les conseils et l'expérience m'ont constamment aidé dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier M.le Professeur VIALLE de l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail. Ma reconnaissance s'adresse à M.le Professeur CONIA qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades de laboratoire et au personnel des différents services pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'eux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 - Sulfuration de l'isophorone

Produits obtenus 3
Stabilité à la chaleur 6
Partie expérimentale 7

CHAPITRE II - Etude de la diméthyl-5,5 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (Produit A)

Complexe mercurique 10
Action de l'iodure de méthyle 10
Oxydation 11
Semicarbazone, oxime 11
Réduction 12
Synthèse de la diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 13
Désulfuration 14
Partie expérimentale 14

CHAPITRE III - Etude de la diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (Produit B)

Complexe mercurique 19
Action de l'iodure de méthyle 19
Oxydation 20
Réduction 20
Synthèse de la diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 20
Alcoylation 21

CHAPITRE IV - Etude de la dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,15,15 11,1,7 binihexabinipentalatriène-1,7,11 dione-3,13 (Produit C) 27
Partie expérimentale 29

CONCLUSION

ANNEXE

BIBLIOGRAPHIE, INDEX

INTRODUCTION

L'action du soufre ou des agents de sulfuration sur l'isophorone n'a jusqu'ici fait l'objet que d'études assez fragmentaires.

O. HUPPERT (9) fait agir le soufre en fleur en présence de soude à température ordinaire et aurait ainsi isolé des "thiozonides" dont la composition exacte ne semble pas bien établie.

D'autre part, D.E. WINKLER et S.A. BALLARD (14) font état d'une "thioisophorone" préparée par action de l'hydrogène sulfuré en présence d'un catalyseur à base d'alumine. Cette thioisophorone dont aucune constante n'est mentionnée se formerait en opérant à 450° et ne constituerait qu'une étape dans la transformation de l'isophorone en thioxylénol qui se fait avec le meilleur rendement vers 500°.

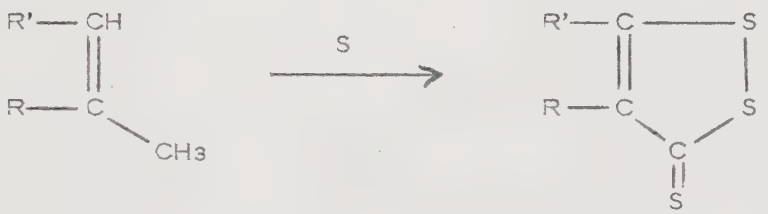
Notre étude porte sur l'action du soufre sur l'isophorone à des températures comprises entre 200 et 250° . Nous avons ainsi obtenu principalement trois produits cristallisés qui furent séparés par chromatographie sur alumine. Ces composés, classés par ordre d'adsorption croissante sur alumine, seront désignés par les lettres A, B et C.

Au cours de ce travail, nous étudierons dans un premier chapitre la sulfuration de l'isophorone, l'influence des conditions opératoires sur la nature, et la quantité des produits obtenus. Dans les chapitres suivants, nous étudierons la structure et diverses propriétés chimiques de ces trois produits de sulfuration.

CHAPITRE I

SULFURATION DE L'ISOPHORONE

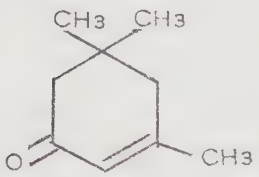
L'action du soufre sur les composés éthyléniques constitue une méthode d'obtention assez générale des dithiole-1,2 thiones-3.



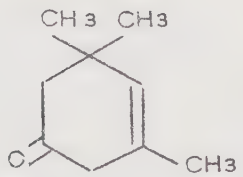
Le soufre est par ailleurs un agent de déshydrogénation, et l'action du soufre à 200° sur le méthyl-1 cyclohexène conduit à la formation de benzodithiole-1,2 thione-3 (10). Il était donc intéressant d'étudier son action sur des méthylcyclènes substitués, comme par exemple l'isophorone qui possède deux groupements méthyle substitués sur un même carbone dans le cycle. Les deux groupements pouvaient ou bien stabiliser le noyau cyclohexanique ou au contraire donner lieu à une aromatisation avec élimination ou migration d'un groupement méthyle. Par ailleurs, la question se posait de savoir comment se comporterait le groupe carbonyle au cours de la sulfuration.

L'isophorone utilisée a été soigneusement distillée ($Eb_4 = 51°$). Le spectre infrarouge du produit ainsi purifié présente deux bandes attribuables à un groupement carbonyle. L'une de ces bandes, peu prononcée, se trouve à 1714 cm^{-1} et pourrait correspondre à un enchaînement $-CH_2-CO-CH_2-$ (litt. entre 1725 cm^{-1} et 1705 cm^{-1}) (1). L'autre bande beaucoup plus intense pourrait être attribuable à un groupement carbonyle conjugué d'une double liaison. Elle se trouve à 1667 cm^{-1}

(litt.entre 1685 cm^{-1} et 1665 cm^{-1}) (7). Ceci conduit à penser que l'isophorone étudiée est un mélange de deux isomères (I) et (II) :



(I)



(II)

Le soufre seul semble sans action sur l'isophorone à une température inférieure à 200°. Ce n'est que vers cette température que se développe une assez forte réaction exothermique accompagnée de l'apparition d'une intense coloration brun-rouge du milieu réactionnel.

Par chromatographie du produit de la réaction, nous avons pu séparer trois composés :

(A), de formule brute $C_9H_{10}OS_3$, cristaux rouge-brun F = 96°
(B), isomère du précédent , cristaux brun-jaune F = 150°
(C), de formule brute $C_{18}H_{20}O_2S_2$, cristaux blanc-jaunâtre F = 312°.

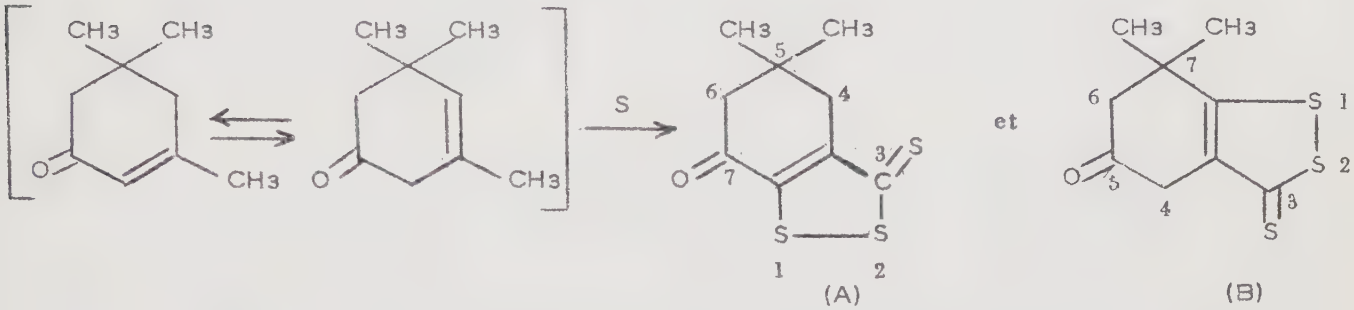
Le produit (A) est le moins adsorbé sur alumine.

Sa couleur varie du rouge-brun au grenat suivant la nature du solvant de cristallisation. Il est très soluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, l'éther de pétrole. A chaud, il est assez soluble dans l'alcool qui constitue un bon solvant de cristallisation. Sa masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le phénol est de 222 (calculée: 220,4).

Le produit (B) est un peu plus fortement adsorbé sur alumine que le produit (A). L'alumine sur laquelle est adsorbé ce produit (B) prend une teinte d'un brun plus clair que celle que lui confère le produit (A).

D'une façon générale, le composé (B) est moins soluble que son isomère (A) dans les solvants organiques usuels tels que l'éther, l'acétone, l'éther de pétrole. Il peut être cristallisé dans l'alcool ou le benzène.

Nous montrerons dans ce travail que les produits (A) et (B) sont les deux dithiole-1,2 thiones-3 dont la formation à partir de l'isophorone peut être prévue.



Le fait que l'anéthole et l'estragole (8) conduisent par sulfuration à la même substance, la *p*-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3, montre que la position des doubles liaisons dans le composé initial n'a pas de rôle déterminant dans la formation du cycle dithiolique. De la proportion des produits (A) et (B) obtenus, on ne peut donc pas déduire la proportion des deux isomères présents dans l'isophorone, d'autant plus que l'on constate que (A) et (B) peuvent se décomposer dans les conditions où s'effectue la sulfuration.

Le spectre infrarouge de (A) comporte une bande située à 1677 cm^{-1} qui correspond bien à un carbonyle conjugué d'une double liaison, comparable à la bande 1667 cm^{-1} de l'isophorone. Le spectre infrarouge de (B) contient par contre une bande située à 1713 cm^{-1}, valeur compatible avec un carbonyle non conjugué, tout comme la bande 1714 cm^{-1} de l'isophorone.

La nomenclature internationale préconise que l'on choisisse pour fonction principale la fonction cétone. Le produit (A) devrait être nommé : diméthyl-5,5 thioxo-3 dihydro-5,6 3H,4H-benzodithiole-1,2 one-7, tandis que le produit (B) serait dénommé : diméthyl-7,7 thioxo-3 dihydro-6,7 3H,4H-benzodithiole-1,2 one-5.

Pour la clarté de notre exposé, nous avons cependant trouvé préférable de considérer ces deux substances comme des dérivés de la tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3. Dans ces conditions,

les composés envisagés recevront les noms suivants :

Produit (A) - Diméthyl-5,5 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

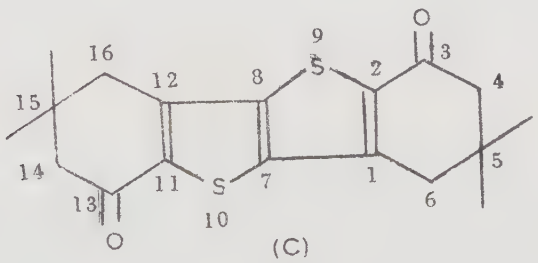
Produit (B) - Diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

Le produit (C) est le plus fortement adsorbé sur alumine. Il est difficilement soluble dans les solvants organiques usuels : acétone, éther, sulfure de carbone, alcool, éther de pétrole, benzène.

Sa masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le phénol, est de l'ordre de 303. L'analyse correspond à la formule brute $(C_9H_{10}OS)_n$. Par conséquent, étant donné sa masse moléculaire, $n = 2$. Il y a donc eu condensation de deux molécules d'isophorone.

Son spectre infrarouge révèle une bande située vers 1668 cm^{-1}, attribuable donc à un carbonyle conjugué d'une double liaison ou d'un système aromatique.

A la différence des produits (A) et (B), le composé (C) ne possède pas de groupe chromophore absorbant dans le visible. Les divers résultats que nous avons obtenus conduisent à penser que le composé (C) possède la formule suivante :



(C)

En utilisant le système DYSON-TAYLOR-PATTERSON pour la nomenclature des hydrocarbures polycycliques (3), il convient d'attribuer au produit (C) le nom : Dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,15,15 11,1,7-bini-hexabinipentalatrième-1,7,11 dione-3,13.

Les rendements obtenus, par rapport à l'isophorone, pour les trois produits considérés dépendent beaucoup de la température de sulfuration. Au cours de diverses réactions effectuées en une heure avec 5 g de soufre et 5 g d'isophorone, nous avons constaté les faits suivants :

- Aux températures inférieures à 200°, l'isophorone ne semble pas réagir.

- Le rendement en produit (A) varie de 20 à 25 % pour des températures comprises entre 210 et 230° et décroît ensuite pour des températures supérieures jusqu'à devenir nul à 240-250°.

- Le rendement en produit (B) décroît lorsque la température croît. Il ne dépasse pas 5 %.

- Le rendement en produit (C) passe de 10 %, pour des températures de sulfuration comprises entre 210 et 230°, à 20 % lorsqu'on opère à 240-250°.

- Le rendement total des produits (A)(B)(C) par rapport à l'isophorone est maximum lorsque l'on effectue la sulfuration vers 230°. Il est alors de 35 % environ.

Il résulte qu'une température de sulfuration relativement élevée favorise la formation du produit (C) qui est le plus stable à haute température. Le composé (B) semble le plus sensible à l'action de la chaleur, soit qu'il ne se forme plus à trop haute température ou qu'il se dégrade.

Nous avons donc été amené à faire l'étude de la stabilité à la chaleur de ces différents produits. Par chauffage prolongé à 245° le produit (A) donne du produit (C). Cette transformation s'accompagne d'une désulfuration se traduisant par un dégagement d'H_2S et la formation d'un résidu charbonneux contenant du soufre. Placé dans de semblables conditions le produit (B) se dégrade en donnant principalement des produits très condensés dont nous n'avons pu isoler aucune espèce chimique définie. Quant au produit (C) il est très stable à haute température car il fond sans décomposition vers 310-312°.

D'après ce qui précède on comprend donc qu'au dessus de 250°, la sulfuration de l'isophorone ne donne naissance qu'au produit (C), le produit (B) étant dégradé tandis que le produit (A) est transformé par désulfuration en produit (C). Il nous a semblé que la durée de chauffage d'une heure était un juste compromis entre le temps nécessaire pour que la réaction se développe et la durée de vie des produits (A) et (B).

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Sulfuration de l'isophorone.

5 g d'isophorone et 5 g de soufre sont chauffés à la température voulue pendant une heure. Si la température de sulfuration est supérieure à la température d'ébullition de l'isophorone (214°), on ajoute goutte à goutte l'isophorone dans le soufre préalablement porté à la température de sulfuration choisie. L'addition se fait aussi vite que le permet le maintien de la température désirée. Après la fin de l'addition, on chauffe 1 heure à la même température.

Au cours du refroidissement, on ajoute 20 cm^3 de benzène avant la prise en masse, puis on complète à 500 cm^3 avec de l'éther. On laisse reposer pendant douze heures environ. La majeure partie du soufre en excès précipite. La solution organique est ensuite filtrée, concentrée, puis évaporée à sec. Le résidu est repris par un mélange d'éther de pétrole (90 %) et de benzène (10 %). La solution ainsi obtenue est chromatographiée sur alumine. L'élution des différents produits est commencée avec de l'éther de pétrole (Eb = 55-70°). En tête de chromatographie passe un peu de soufre. Des fractions suivantes, après concentration puis filtration des solutions obtenues, on retire par cristallisation successivement les produits (A) et (B). L'élution est poursuivie avec du benzène et, d'une manière analogue, on retire le produit (C).

Après deux cristallisations dans l'alcool et le benzène, le produit (A) se présente sous forme de cristaux grenat fondant à 96°.

Analyse : $C_9H_{10}OS_3$,	Calc. % :	C 46,92	H 4,38	S 41,76
	Tr. :	46,95	4,21	41,88
		47,04	4,41	42,18.

Après cristallisation dans l'alcool, le produit (B) se présente sous forme de cristaux brun-jaune fondant à 150°.

Analyse : $C_9H_{10}OS_3$,	Calc. % :	C 46,92	H 4,38	S 41,76
	Tr. :	46,93	4,34	42,12.

Après cristallisation dans le benzène ou le xylène, le produit (C) se présente sous forme de cristaux blanc-jaunâtre fondant à 312°.

Analyse : $C_9H_{10}OS$,	Calc. % :	C 65,06	H 6,02
	Tr. :	65,15	5,77
		65,26	5,84.

Chauffage du produit (A).

300 mg de produit (A) sont chauffés pendant deux heures à 240-250°. Après refroidissement partiel, le résidu est épuisé à plusieurs reprises par du benzène bouillant. La solution benzénique est filtrée, puis concentrée. Une chromatographie sur alumine est

alors effectuée comme dans le traitement des produits de sulfuration. Deux fractions jaunes sont recueillies. De la moins adsorbée on retire du soufre et de l'autre, beaucoup plus adsorbée, on extrait du produit (C) identifié par son spectre infrarouge et sa température de fusion. Le rendement est de l'ordre de 50 %.

* *
*

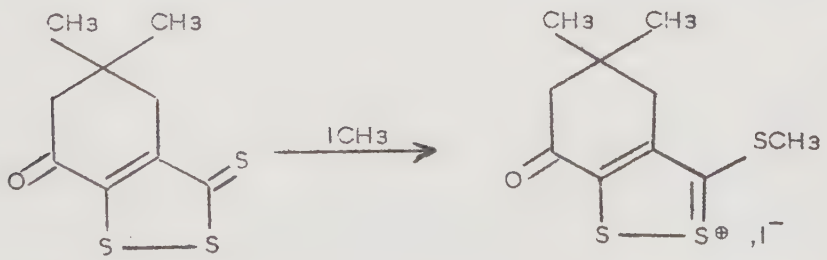
CHAPITRE II

ETUDE DE LA DIMETHYL-5,5 OXO-7 TETRAHYDRO-4,5,6,7 BENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3

(Produit A)

Complexe mercurique - Comme on l'a observé pour de nombreuses dithiole-1,2 thiones-3 (2), par action du chlorure mercurique sur le produit (A), on obtient un dérivé d'addition brun-jaune qui, traité par une solution saturée de monosulfure de sodium, régénère le produit (A).

Action de l'iodure de méthyle - Par dissolution de (A) dans l'iodure de méthyle et après un repos de quelques jours sous azote, on obtient un composé cristallin insoluble dans les solvants organiques usuels, se décomposant vers 145° et dont l'analyse correspond à la formule brute $C_{10}H_{13}OS_3I$. Il s'agit donc selon toute vraisemblance d'un iodure de méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium analogue aux produits d'addition déjà décrits, obtenus à partir des dithiolethiones par action d'iodure de méthyle. (2)



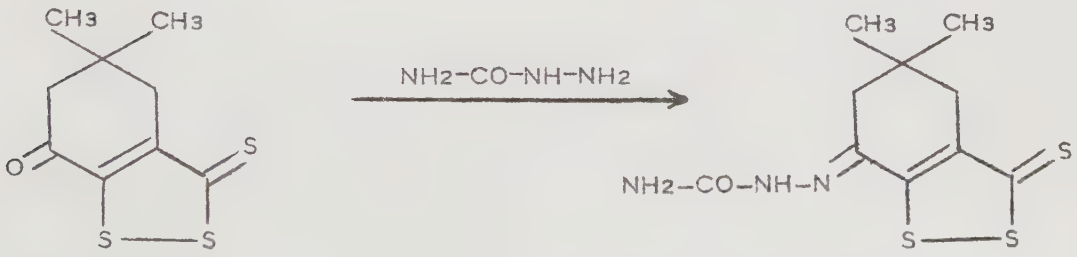
Oxydation - L'oxydation du groupement >C=S du produit (A) a pu être réalisée par le permanganate de potassium en solution acétonique. Cette oxydation qui confirme la présence d'un groupement thiocarbonyle, peut se faire aussi, mais avec de mauvais rendements, par l'acétate mercurique.

F = 96°

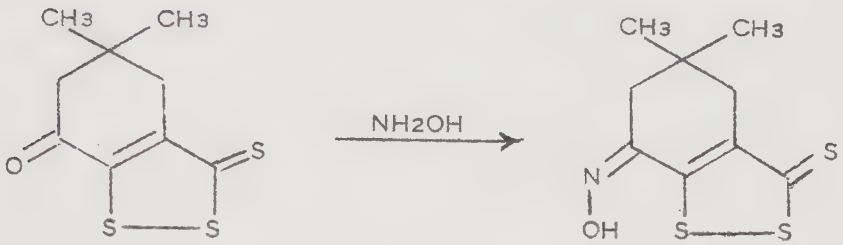
F = 60°

Semicarbazone - Du fait de la présence simultanée d'un >C=O et d'un >C=S dans la molécule, la question se posait de savoir lequel de ces deux groupements serait le plus réactif vis à vis de composés tels que l'hydroxylamine ou la semicarbazide.

Par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit (A) en solution alcoolique saturée et en présence d'acétate de sodium, nous avons pu isoler un produit cristallin, rouge, se décomposant vers 230°. L'analyse correspond à un composé de formule brute $C_{10}H_{13}N_3OS_3$. La condensation se fait sur le groupement carbonyle et non sur le groupement thiocarbonyle dont la réactivité est diminuée par la présence du cycle dithiolique.

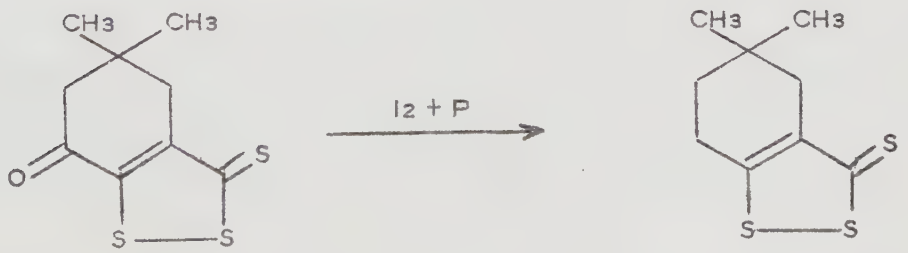


Oxime - Par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur une solution alcoolique du produit (A), on obtient un composé rouge de formule $C_9H_{11}ONS_3$, ce qui montre que le groupe >C=O a ici encore réagi de préférence au groupe >C=S. D'ailleurs, la bande 1677 cm^{-1} attribuée au >C=O dans le spectre infrarouge du produit (A) disparait. La réaction s'écrit donc :



Réduction de (A) - Par action sur (A), l'iode et le phosphore rouge en milieu acétique éliminent l'oxygène du groupe carbonyle en respectant les trois atomes de soufre. Le produit ainsi préparé se présente sous la forme de cristaux jaune-orangé fondant à 95° et répondant à la formule $C_9H_{12}S_3$.

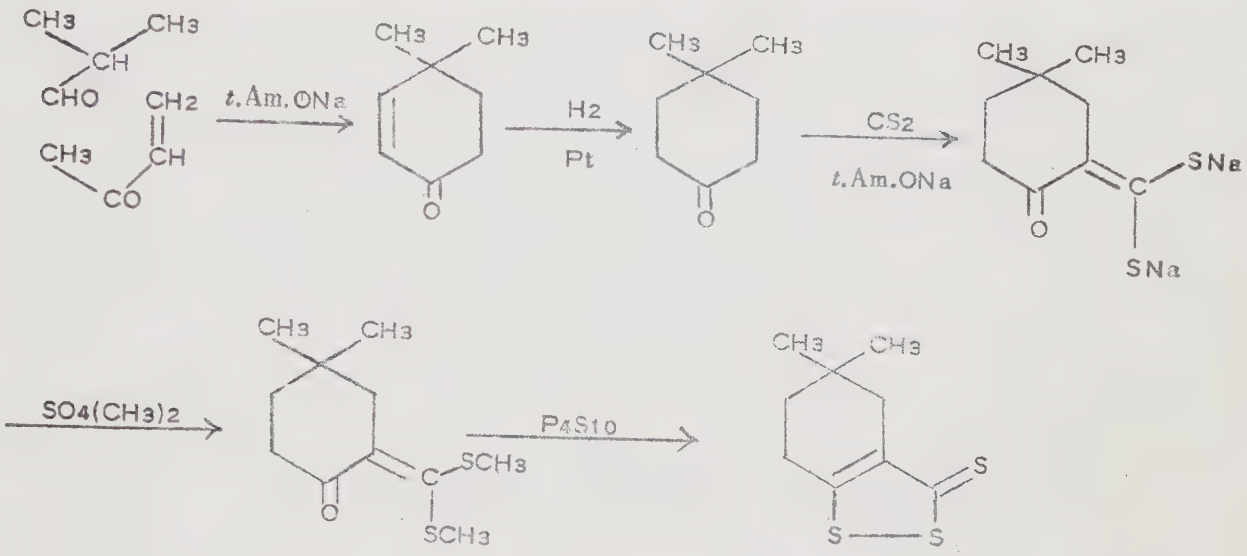
Dans le spectre infrarouge de ce composé, la bande 1677 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle a disparu. Ce produit de réduction est de la diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3, dont la synthèse a été réalisée par une autre voie. La réduction de (A) par l'iode et le phosphore rouge peut donc être représentée ainsi :



F = 96°

F = 95°

Synthèse de la diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.
Pour établir la structure du produit de réduction de (A) par l'iode et le phosphore rouge, nous l'avons préparé par la série de réactions que voici :



La diméthyl-4,4 cyclohexène-2 one-1 a été préparée selon J.M. CONIA et A. LE CRAZ (5) par condensation de la méthylvinylcétone sur l'isobutyraldéhyde en présence d'amylate tertiaire de sodium. Par hydrogénation catalytique ménagée, cette cétone fournit la diméthyl-4,4 cyclohexanone (5) que l'on fit réagir sur le sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium comme l'indiquent A. THUILLIER et J. VIALLE (12). Par méthylation du produit de la réaction précédente, on obtient la (bis-méthylthio-méthylène)-2 diméthyl-4,4 cyclohexanone, qui, sulfurée par le pentasulfure de phosphore, donne la diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 fondant à 95°. Le spectre infrarouge de ce composé s'est révélé identique à celui du produit obtenu par réduction de (A) par l'iode et le phosphore rouge.

Désulfuration de (A) - Nous avons signalé dans le chapitre I que (A) se désulfure par chauffage en donnant, avec un rendement voisin de 50 %, le produit (C). Cette transformation est facilitée par l'adjonction d'un agent de désulfuration tel que la poudre de cuivre. Ainsi, par chauffage à 140° dans le xylène, en présence de poudre de cuivre, cette transformation s'effectue aisément, alors qu'en l'absence d'agent désulfurant, une température de l'ordre de 240° s'avère nécessaire.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Action du chlorure mercurique sur (A).

Par addition d'une solution saturée de chlorure mercurique dans l'acétone à une solution du produit (A) dans l'éther de pétrole, on observe la formation d'un abondant précipité jaune, assez soluble dans le benzène. Le précipité essoré, lavé à l'éther, est imprégné d'acétone, puis traité par un excès d'une solution saturée de monosulfure de sodium. Après extraction au benzène, séchage de la solution sur sulfate de sodium, on retrouve par cristallisation le produit (A) inaltéré.

Action de l'iodure de méthyle sur (A).

1 g de (A) est dissous dans 15 cm^3 d'iodure de méthyle. On laisse reposer trois jours sous atmosphère d'azote. Le précipité noirâtre obtenu est essoré, puis broyé finement. On le lave ensuite abondamment au benzène jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. On sèche ensuite pendant 5 heures

à 80° sous 12 mm de pression. On obtient des cristaux noirâtres se décomposant à 145° (Rdt = 75 %).

Analyse : $C_{10}H_{13}OS_3I$,	Calc. % :	C 32,26	H 3,52	S 25,84	I 34,09
	Tr. :	31,95	3,08	25,55	34,73
		32,05	3,33	25,55	34,80.

Oxydation permanganique de (A).

1 g de produit (A) est dissous dans 150 cm^3 d'acétone. A cette solution bouillante, on ajoute peu à peu du permanganate de potassium finement pulvérisé, jusqu'à disparition de la teinte rouge. La solution est filtrée ; l'oxyde de manganèse est lavé à l'acétone. L'acétone est chassée au bain-marie et le résidu est chromatographié sur alumine. On sépare un produit assez peu adsorbé, se présentant sous la forme de cristaux jaunes fondant à 60° après cristallisation dans l'alcool (Rdt = 16 %).

Analyse : $C_9H_{10}O_2S_2$,	Calc. % :	C 50,44	H 4,70	S 29,93
	Tr. :	50,73	4,82	29,83
		50,75	4,65	29,76.

Action du chlorhydrate de semicarbazide sur (A).

2 g de chlorhydrate de semicarbazide et 2,5 g d'acétate de sodium sont dissous dans le minimum d'eau. On ajoute une solution alcoolique saturée de 1,5 g de produit (A) et on chauffe à reflux au bain-marie, pendant 2 heures. Par refroidissement, il cristallise un produit rouge. Ce produit est dissous dans l'acétone et on chromatographie sur alumine. Ces produits étant très fortement adsorbés, on élue à l'alcool à 95°. La fraction de tête est concentrée et laisse cristalliser un produit rouge. Celui-ci, après une cristallisation supplémentaire dans l'alcool, fond en se décomposant à 230°.

Analyse = $C_{10}H_{13}N_3OS_3$	Calc.% :	C 41,79	H 4,56	N 14,62
	Tr.	41,81	4,58	14,56
		42,08	4,59	

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur (A).

A une solution de 1 g de (A) dans 250 cm^3 d'alcool à 95° on ajoute une solution aqueuse saturée de 1,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 2 g d'acétate de sodium. Après un chauffage à reflux pendant 3 heures, la majeure partie de l'alcool est évaporée. On ajoute un égal volume d'eau (50 cm^3). Le précipité obtenu est essoré, puis extrait au benzène. On peut ainsi, par cristallisation, isoler l'oxime sous forme de cristaux rouges fondant à 171° en se décomposant.

Le spectre infrarouge de ce produit ne présente plus de bande caractéristique du groupe carbonyle.

Analyse - $C_9H_{11}NOS_3$	Calc.% :	C 44,04	H 4,51	S 39,20	N 5,71
	Tr.	44,05	4,49	39,15	5,45
				38,93	5,72

Réduction de (A) par l'iode et le phosphore rouge.

0,6 g de produit (A) sont dissous dans 8 cm^3 d'acide acétique concentré. On ajoute 0,078 g d'iode et 0,183 g de phosphore rouge, et on chauffe à reflux 6 heures. Les résidus minéraux sont ensuite partiellement éliminés par filtration. La solution obtenue est évaporée sous vide, puis reprise par du benzène. Après chromatographie sur alumine, on isole 0,3 g de diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 sous forme de cristaux jaune-brun qui, après cristallisation dans l'alcool, fondent à 95°. (Rdt = 32 %).

Analyse : $C_9H_{12}S_3$,	Calc. % :	C 49,95	H 5,59	
	Tr. :	50,54	5,55	
		50,43	5,72.	

(Bisméthylthio-méthylène)-2 diméthyl-4,4 cyclohexanone.

On ajoute goutte à goutte, en 15 minutes, un mélange de 10 g de diméthyl-4,4 cyclohexanone (5) et de 7 g de sulfure de carbone à 170 cm^3 d'une solution benzénique normale d'amylate tertiaire de sodium

refroidie à 0°. Après la fin de l'addition on laisse reposer une heure à 0°, puis deux heures à 20°.

On refroidit ensuite à nouveau à 0° et on ajoute, en une demi-heure, 20 g de sulfate de méthyle. Après l'addition, on laisse une heure à 0°, puis 3 heures à 20°. On ajoute de l'eau et du benzène, puis on extrait la couche benzénique que l'on lave ensuite à la soude et à l'eau salée. Par distillation, on élimine le benzène. On obtient une huile que l'on sulfurera directement.

Une fraction de cette huile a été distillée : Eb_1 = 130-135° (Décomposition).

Diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

L'huile obtenue précédemment est dissoute dans 500 cm^3 de xylène puis additionnée de 20 g de pentasulfure de phosphore. On chauffe une heure à reflux. La solution refroidie est filtrée, lavée à la soude, puis à l'eau. Elle est ensuite traitée à l'ébullition avec 5 g de charbon actif pendant 20 minutes. Après filtration, puis refroidissement, une solution acétonique de chlorure mercurique est additionnée. Le précipité gommeux obtenu est séparé par décantation. Le complexe mercurique est ensuite détruit par agitation avec un excès d'une solution saturée de monosulfure de sodium. Le produit organique est extrait au benzène. La solution obtenue est lavée à la soude 10 % puis à l'eau, séchée et traitée comme précédemment avec du charbon actif. De la solution filtrée et concentrée, on retire des cristaux qui fondent à 95,5°.

Analyse : $C_9H_{12}S_3$,	Calc. % :	C	49,95	H 5,59
	Tr. :		50,34	5,52
			50,09	5,53.

Désulfuration du produit (A) en présence de poudre de cuivre.

On chauffe à reflux pendant 2 heures 1/4 un mélange de 10 g de poudre de cuivre, 4 g du produit (A) et 100 cm^3 de xylène. Au bout de ce

temps, on ajoute 5 g de poudre de cuivre et on chauffe à reflux en agitant de temps à autre pendant 5 heures 1/2. Une nouvelle addition de 5 g de cuivre est alors effectuée et on chauffe à reflux encore une heure. Après filtration et épuisement du résidu solide au benzène, on concentre les diverses solutions obtenues et on chromatographie ; on retrouve 700 mg de produit (A) n'ayant pas réagi et 400 mg de produit (C) brut.

Après cristallisation dans le benzène, on isole 300 mg de produit (C), F = 310°.

* *
*

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DIMETHYL-7,7 OXO-5 TETRAHYDRO-4,5,6,7 BENZODITHIOLE-1,2 THIONE-3

(Produit B)

Complexe mercurique - Comme dans le cas de (A), le chlorure mercurique en solution acétonique donne un composé d'addition avec le produit (B). Ce composé, traité par une solution saturée de monosulfure de sodium, régénère le produit de départ.

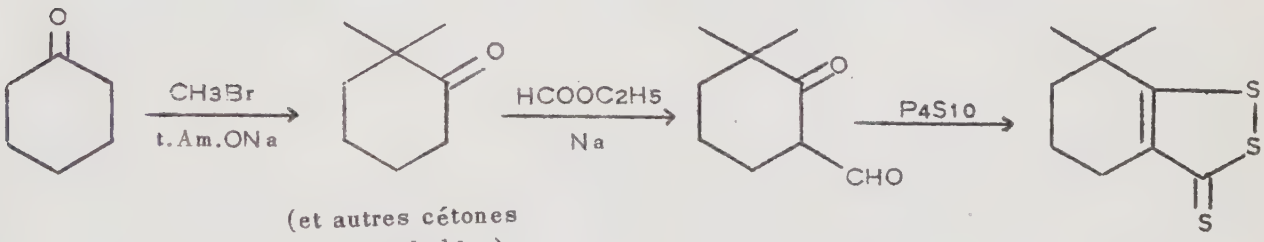
Action de l'iodure de méthyle sur (B) - Par dissolution du produit (B) dans l'iodure de méthyle et après un repos de quelques jours sous atmosphère d'azote, on obtient un composé cristallin de formule brute $C_{10}H_{13}OS_3I$, isomère de la substance obtenue à partir du produit (A) dans les mêmes conditions.

Le spectre infrarouge de cet iodure de méthylthiodithiolylium comporte une bande d'absorption attribuable au groupe carbonyle analogue à celle du composé (B).

Essai d'oxydation de (B) - La fragilité de la molécule n'a pas permis l'oxydation du groupement thiocarbonyle en groupement carbonyle. Plusieurs essais ont été effectués par action du permanganate de potassium en solution acétonique, ou par action de l'acétate mercurique dans l'acide acétique. Dans aucun cas, il n'a été possible d'isoler un produit défini.

Essai de réduction de (B) et diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 - Par action de l'iode et du phosphore rouge, nous ne sommes pas parvenu à réduire le produit (B) comme le produit (A) l'avait été. D'autres essais de réduction selon la méthode de Clemmensen se sont aussi révélés infructueux.

Nous avons cependant pu préparer par une autre voie la diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 que nous n'avions pu obtenir par réduction de (B). Pour cela, nous avons utilisé les réactions suivantes :



(et autres cétones méthylées)

Eb_{13} = 82°

F. = 79°

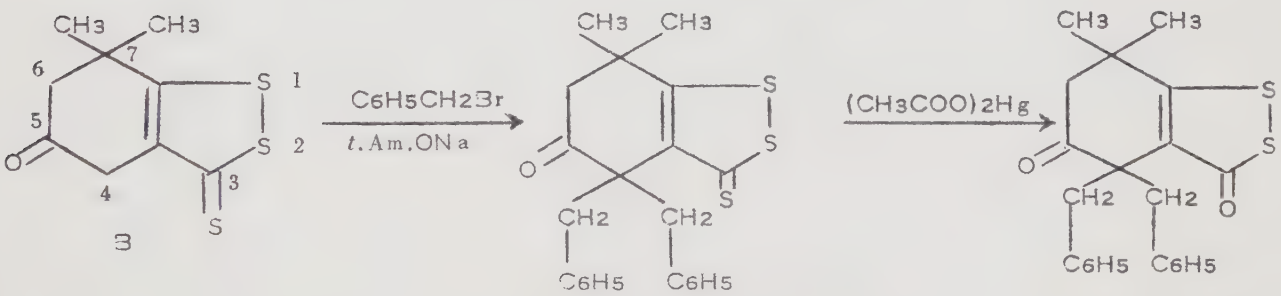
Par action du bromure de méthyle sur la cyclohexanone en présence d'amylate tertiaire de sodium, il se forme de la diméthyl-2,2 cyclohexanone accompagnée d'autres dérivés méthylés (4). La cyclohexanone et la méthyl-2 cyclohexanone sont éliminées sous forme de dérivés bisulfitiques. La triméthyl et la tétraméthylcyclohexanone présentes ne gênent pas, car elles ne réagissent pas sur le formiate d'éthyle.

La benzodithiolethione cherchée sera enfin obtenue par action du pentasulfure de phosphore sur la diméthyl-2,2 formyl-6 cyclohexanone.

La diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 résiste à des chauffages prolongés à 260°. L'instabilité du composé (B) dans les mêmes conditions est donc attribuable à la présence du groupe carbonyle.

Dibenzylation de (B) - Contrairement au produit (A), le composé (B) est dialcoylable par le bromure de benzyle en présence d'amylate tertiaire de sodium. Le méthylène situé entre le carbonyle et les deux méthyles géminaux ne peut donc être benzylé, ni dans le cas de (A) ni dans le cas de (B). Par contre, le méthylène en position 4 dans le produit (B), activé à la fois par le carbonyle et le noyau dithiolique, est dibenzylable.

La dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3, oxydée par l'acétate mercurique, donne la dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 dihydro-6,7 4H-benzodithiole-1,2 dione-3,5 fondant à 156°.



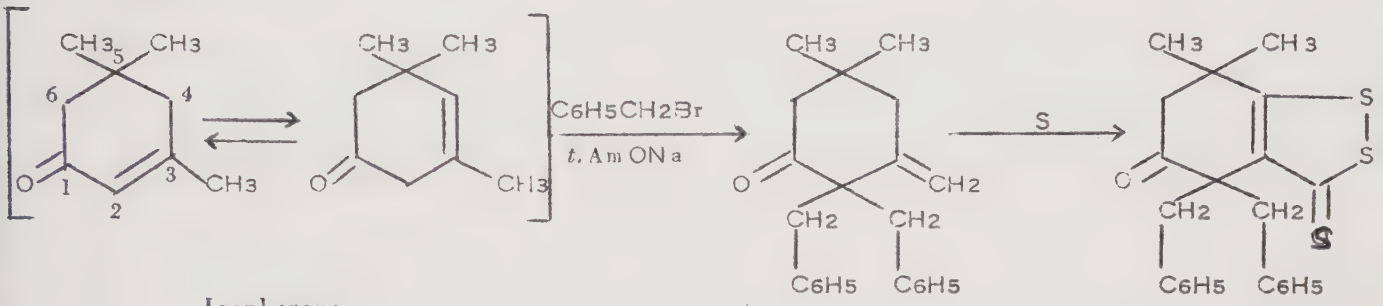
B

F. = 132°

F. = 156°

La comparaison des composés (A) et (B) dans leur comportement vis à vis du bromure de benzyle corrobore les conclusions de J.M. CONIA

et A. SANDRE-LE CRAZ (7) qui ont établi que la dibenzylation de l'isophorone se fait en position 2 , en donnant la dibenzyl-2,2 diméthyl-5,5 méthylène-3 cyclohexanone. En effet, ce dernier composé, par action du soufre, conduit à un produit identique au dérivé dibenzylé de (B), comme le montrent sa température de fusion et son spectre infrarouge.



Isophorone

F. = 132°

La réduction du groupement carbonyle de la dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 a été tentée par action de l'iode et du phosphore rouge. Le produit de départ a été retrouvé inaltéré. Il semble donc que la présence des deux radicaux benzyle ait une action stabilisatrice assez prononcée, puisque la molécule du produit (B) ne résistait pas à semblable traitement.

* *
*

PARTIE EXPERIMENTALE

Produit d'addition avec le chlorure mercurique.

Le composé d'addition obtenu par action du chlorure mercurique a été préparé suivant le mode opératoire décrit pour le produit (A). Il se présente sous la forme de cristaux. Comme nous l'avons indiqué à propos du dérivé correspondant de (A), il est possible de régénérer le composé (B) à partir du complexe mercurique.

Action de l'iodure de méthyle sur (B).

100 mg de (B) sont dissous dans 25 cm^3 d'iodure de méthyle. Après un repos de deux jours sous atmosphère d'azote, l'iodure de méthyle restant est évaporé sous vide. Les cristaux ainsi obtenus sont finement broyés puis repris par du benzène. Après ébullition de quelques minutes, les cristaux insolubles dans le benzène sont essorés et séchés sous vide. On obtient ainsi des cristaux jaune-brun se décomposant vers 160°. (Rdt = 65 %).

Analyse : $C_{10}H_{13}OS_3I$,	Calc. % :	C	32,26	H 3,52
	Tr. :		32,40	3,79
			32,23	3,71.

Diméthyl-2,2 formyl-6 cyclohexanone.

La diméthyl-2,2 cyclohexanone a été préparée selon les indications de J.M. CONIA (4). 27 g de cette cétone mélangés à 24,1 g de formiate d'éthyle sont versés peu à peu dans 250 cm^3 d'éther anhydre contenant 5 g de sodium en poudre. On chauffe éventuellement au bain-marie pour faire démarrer la réaction qui se manifeste par l'apparition d'un précipité jaune. Après la fin de l'addition, on continue à chauffer deux heures sous reflux en agitant. Le dérivé sodé est essoré et lavé à l'éther pour éliminer la cétone n'ayant pas réagi. On le décompose ensuite en le versant sur un mélange d'acide chlorhydrique et de glace. La cétone formylée est extraite à l'éther. La solution éthérée lavée à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau pure, est ensuite séchée sur chlorure de calcium, puis distillée.

On obtient ainsi environ 19 g de diméthyl-2,2 formyl-6 cyclohexanone distillant à 82° sous 13 mm (Rdt = 57 %).

Diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3.

Un mélange constitué par 18 g de diméthyl-2,2 formyl-6 cyclohexanone, 10 g de pentasulfure de phosphore, 30 g de soufre et 90 g de biphényle est chauffé à 200-220° pendant une heure. On laisse ensuite refroidir le mélange à 50° et on complète à 500 cm^3 avec de l'éther. Après un repos de 12 heures, la dithiolethione est extraite au moyen d'un précipité mercurique. Après chromatographie sur alumine, puis une deuxième précipitation mercurique pour éliminer les dernières traces de biphényle, la solution benzénique finalement obtenue est concentrée et laisse apparaître des plaquettes jaune-brun de diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 fondant à 79°.

Cette dithiolethione a déjà été obtenue par A. THUILLIER (11) par condensation du sulfure de carbone en présence d'amylate tertiaire de sodium sur la diméthyl-2,2 cyclohexanone puis sulfuration du produit ainsi obtenu par le pentasulfure de phosphore.

Analyse : $C_9H_{12}S_3$,	Calc. % :	C	49,95	H 5,59
	Tr. :		49,68	5,53
			49,78	5,55.

Dibenzylation de (B).

1 g de produit (B) et 1,48 g de bromure de benzyle sont dissous dans un mélange d'éther et de benzène. 5 cm^3 d'une solution benzénique 2 N d'amylate tertiaire de sodium sont ensuite ajoutés. On chauffe à reflux pendant une heure et on laisse reposer une nuit. La solution est ensuite évaporée à sec et reprise par le benzène. La solution ainsi obtenue est chromatographiée une première fois sur alumine. La tête est chromatographiée une deuxième fois sur alumine. (Eluant : éther de pétrole distillant à température inférieure à 55°). Au début de l'élution, on obtient des fractions qui, concentrées, fournissent des cristaux jaunes fondant à 144° après deux cristallisations dans le cyclohexane.

Sulfuration de la dibenzyl-2,2 diméthyl-5,5 méthylène-3 cyclohexanone.

Cette cétone a été préparée selon un procédé déjà décrit (6), avec un rendement de 35 %.

Après cristallisation dans l'alcool, le produit obtenu fond à 88-89°.

Analyse : $C_{23}H_{26}O$,	Calc. % :	C	86,74	H 8,23
	Tr. :		87,10	8,18
			87,14	8,05.

Un mélange de 6 grammes de la cétone précédente et de 6 g de soufre est porté à 190-200° pendant 1 heure. On laisse refroidir à 90° et l'on reprend par du benzène. Après une nuit, la solution benzénique est filtrée. Le produit sulfuré est ensuite isolé par précipitation avec du chlorure mercurique, et régénéré de la manière habituelle.

Par cristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux rouge-orangé de dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 fondant à 144° (Rdt = 50 %).

Analyse : $C_{23}H_{22}OS_3$,	Calc. % :	C	67,27	H 5,40
	Tr. :		67,49	5,41
			67,28	5,42.

Dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 dihydro-6,7 4*H*-benzodithiole-1,2 dione-3,5.

200 mg de la benzodithiolethione précédente sont dissous dans 15 cm^3 d'acide acétique. On chauffe à 110° et l'on ajoute peu à peu de l'acétate mercurique jusqu'à décoloration de la solution et apparition d'un précipité blanc. La solution est filtrée, le résidu lavé avec un peu d'acide acétique. Le filtrat est ensuite évaporé sous vide partiellement. On ajoute ensuite un peu d'eau, jusqu'à apparition d'un précipité blanc-jaunâtre qui est essoré et cristallisé dans l'alcool.

F = 156°. Rdt = 75 %.

Analyse : $C_{23}H_{22}O_2S_2$,	Calc. % :	C	70,01	H 5,62
	Tr. :		70,15	5,60
			69,48	5,38
			69,43	5,94.

CHAPITRE IV

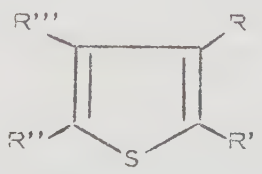
ETUDE DE LA DITHIA-9,10 TETRAMETHYL-5,5,15,15 11,1,7-BINIHEXABINIPENTALA-TRIENE-1,7,11 DIONE-3,13

(Produit C)

Le produit (C) est peu réactif et résiste bien à l'action de la chaleur : il fond sans décomposition à 312° (il se sublime à partir de 280°).

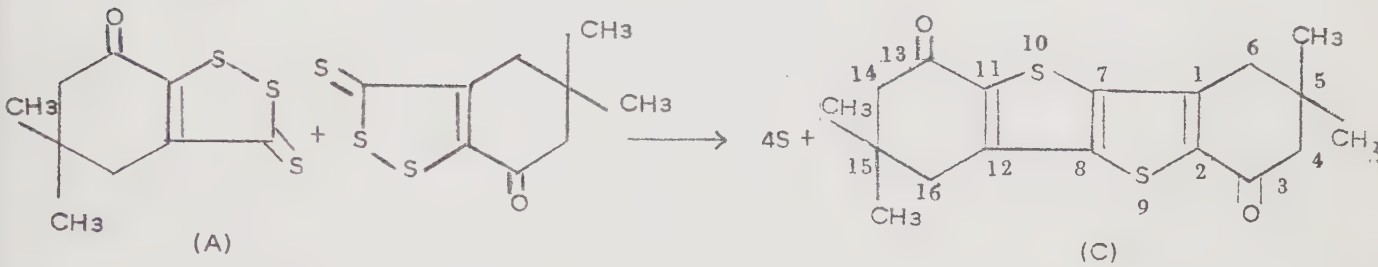
Contrairement à ce que l'on observe pour les composés (A) et (B), le produit (C) ne donne pas de dérivé d'addition avec le chlorure mercurique. Ce fait, ainsi que la faiblesse de la coloration, exclut la présence d'un groupement thiocarbonyle.

En présence d'acétate de sodium et en solution dans l'alcool, les thiophéniques donnent en général avec le chlorure mercurique des composés d'addition, sauf si tous les hydrogènes du noyau thiophénique sont substitués. Or, il n'a pu être isolé non plus de dérivé d'addition. Il est donc probable, s'il s'agit d'un thiophénique, que l'on ait à envisager une structure du type :



Nous avons vu que, par désulfuration partielle à des températures trop faibles pour qu'il y ait rupture du squelette carboné (140°), le produit (A) donne naissance au produit (C). Or, la formation de dérivés du thiéno-[3,2-b]thiophène a déjà été signalée dans certaines réactions de sulfuration. Cette possibilité est en bon accord avec la formule brute de (C), ainsi qu'avec les spectres d'absorption infrarouge et de résonance magnétique.

La formation de (C) à partir de (A) pourrait donc se représenter ainsi :



(A) (C)

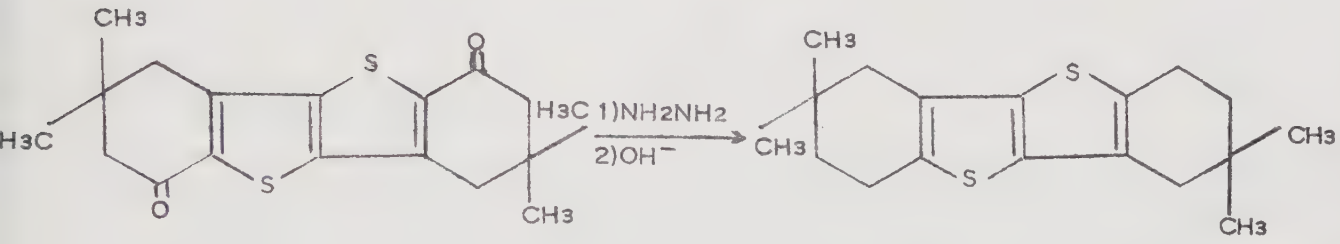
B. BOTTCHER et A. LUTTRINGHAUS (2) avaient envisagé la possibilité d'une réaction analogue à partir de la p-méthoxyphényl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Dans le cas qui nous intéresse, nous avons par ailleurs montré que la dithiolethione (A) peut effectivement être à l'origine de la formation du composé thiénothiophénique (C).

Le produit (A) dont le carbonyle est également conjugué, avait pû être réduit par l'iode et le phosphore. Nous avons également tenté une réduction du même type pour le produit (C), mais celui-ci a été retrouvé inaltéré même après un long temps de réaction.

Par contre, par action de l'hydrate d'hydrazine à 170°, on obtient un produit jaune orangé assez sensible à la température une fois extrait du milieu réactionnel : il se décompose au-dessus de

50-60° dès que l'on essaie de le cristalliser. Le spectre infrarouge ne présente plus la bande attribuable au groupement carbonyle, ce qui tend à montrer que la réaction a lieu sur les deux groupements C=O de la molécule. Le résultat est du reste corroboré par l'analyse. La bis-hydrazone ainsi obtenue, traitée en milieu alcalin, se décompose en donnant un produit blanc fondant à 244° soluble à chaud dans le cyclohexane. Le spectre infrarouge de ce produit ne présente pas non plus de bandes d'adsorption dans la région du groupement carbonyle. Ces transformations peuvent se résumer ainsi :



* *

*

PARTIE EXPERIMENTALE

Action de l'hydrazine.

1 g de produit (C), 5 g d'hydrate d'hydrazine sont dissous dans 20 cm^3 de glycol; on chauffe à reflux pendant deux heures en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'hydrate d'hydrazine. On jette ensuite dans un cristallisoir et on laisse refroidir. Les cristaux jaunes obtenus sont essorés, lavés à l'eau abondamment, puis séchés sous vide à 37° pendant 5 heures.

Analyse : $C_{18}H_{24}N_4S_2$,	Calc. % :	C 59,96	H 6,71	N 15,54
	Tr. :	60,13	6,45	15,04
		59,92	6,46	15,39.

Réduction de (C) par la méthode de WOLF-KISHNER.

La bis-hydrazone obtenue à partir de 1 g de produit (C) est traitée pendant 5 heures avec une solution saturée de glycolate de sodium dans le glycol, à l'ébullition. On jette ensuite dans l'eau chaude, puis on extrait au benzène bouillant. On chromatographie sur alumine la solution benzénique obtenue. On isole ainsi le dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,7,7 11,1,7-binihexabinipentalatriène-1,7,11 sous la forme de cristaux blancs fondant à 244° après trois cristallisations dans le cyclohexane. Le rendement est de 22 % par rapport au produit (C). On note vers 175° un changement de l'aspect cristallin du produit envisagé, les plaquettes obtenues à basse température se transformant en aiguilles.

Analyse : $C_{18}H_{24}S_2$,	Calc. % :	C 70,99	H 7,94
	Tr. :	71,28	7,76
		71,42	7,88.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons établi la structure de trois composés obtenus par action du soufre sur l'isophorone. Nous avons montré que deux de ces produits sont des tétrahydrobenzodithiole-1,2 thiones-3 possédant un carbonyle. A ce jour, peu de dithiole-1,2 thiones-3 cétoniques sont connues et l'étude des deux composés obtenus a permis de comparer la réactivité du groupe thione de la dithiolethione à la réactivité du groupe carbonyle. Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, c'est le groupe carbonyle qui s'est montré le plus réactif vis à vis de l'hydroxylamine et de la semicarbazide.

L'étude des propriétés de ces deux composés a de plus apporté une très bonne confirmation de résultats obtenus par ailleurs dans l'étude de l'isophorone.

Enfin, nous avons décrit la condensation désulfurante de deux molécules d'une dithiolethione pour donner une molécule d'un thiéno[3,2-b] thiophène. Cette réaction semble constituer un procédé de synthèse intéressant pour un système hétérocyclique condensé assez peu connu jusqu'ici.

ANNEXE

Spectres d'bsorption dans l'infrarouge

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 21. Pour les spectres de solides, l'échantillon est préalablement dispersé dans le bromure de potassium, et le mélange obtenu comprimé à la presse. Pour les spectres de liquides, l'échantillon est placé entre des lames de chlorure de sodium. L'intervalle considéré sera compris entre 2000 et 700 cm^{-1}.

Produit A et dérivés - En comparant les spectres infrarouge du produit A, effectués d'une part en phase solide et d'autre part en solution dans le tétrachlorure de carbone, on constate que seule varie la position de la bande attribuée au groupement carbonyle. L'influence du solvant la déplace vers les plus grandes fréquences de 19 cm^{-1} (solide : 1677 cm^{-1}; en solution : 1696 cm^{-1}). Par ailleurs, seule disparait une bande : 1086 cm^{-1}.

Dans le spectre d'une solution, dans le tétrachlorure de carbone, de la dithiolone correspondant au produit A, deux bandes sont attribuables à des groupements carbonyle : une à 1696 cm^{-1} et l'autre à 1675 cm^{-1}. En comparant ce spectre avec celui du produit A, également en solution dans le tétrachlorure de carbone, on constate qu'ils ont une bande commune : 1696 cm^{-1}, qui doit donc correspondre au groupement carbonyle provenant de l'isophorone. La bande 1675 cm^{-1} peut donc être attribuée à la vibration de valence du groupement carbonyle substitué sur le cycle dithiolique.

Produit B et dérivés - L'influence du solvant (tétrachlorure de carbone) sur la fréquence de vibration de valence du groupement carbonyle est beaucoup plus sensible dans le cas du produit B que dans celui de son dérivé dibenzylé en position 4.

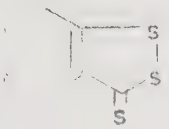
Pour le produit B, l'effet du solvant se manifeste par une différence de nombres d'ondes de l'ordre de 20 cm^{-1} (à l'état solide : 1713 cm^{-1}; en solution : 1729 cm^{-1}). Ce déplacement est comparable à celui qui est enregistré dans le cas du produit A. Par contre, la fréquence de vibration du groupement carbonyle du produit B dibenzylé en position 4, n'est que très peu affectée : à l'état solide, 1715 cm^{-1}; en solution, 1718 cm^{-1}. Ceci peut être expliqué par un effet d'écran dû aux groupes phényle. Cet effet se retrouve également dans les spectres de N.M.R.

Isophorone	Produit A	Produit B	Produit C
1714 (4)		1713 (7)	
1667 (8,5)	1677 (8) + ép.*	1669 (2)	1668 (8) + ép.
1632 (6)			
	1537 (2)	1524 (6)	1507 (1)
1468 (3)	1462 (2)		1468 (1) + ép.
1451 (3)		1456 (1) + ép.	
1435 (4)			1421 (1)
1410 (3)	1407 (0,5)	1408 (0,5)	1398 (3)
		1385 (3)	1383 (3)
1376 (6)	1372 (2)	1368 (1)	1367 (2)
1365 (6) + ép.	1355 (2)	1354 (6)	
1313 (2)		1301 (3)	1300 (6)
1295 (5)	1293 (3) + ép.		
1278 (5)	1272 (4)		1280 (6)
1261 (2)			
1244 (5)	1224 (8)	1240 (7) + ép.	
1188 (1)	1166 (5)	1177 (1)	1168 (1)
1148 (3)	1141 (2)		1149 (2)
1120 (2) + ép.	1120 (2)	1115 (3)	1124 (1)
	1095 (2,5)	1095 (4)	1060 (2)
	1087 (2)		
1025 (2) + 2 ép.	1028 (3,5)	1026 (2)	1020 (1)
		1001 (2)	
990 (1)		985 (3)	
946 (0,5)	951 (3)	955 (4)	
	941 (1) + ép.	945 (3)	940 (2) + ép.
		935 (2)	
900 (4)		897 (1)	908 (0,3)
880 (1)			880 (0,1)
860 (2)			
820 (3)			

* épaulement

Isophorone dibenzylée	Produit B dibenzylé	Produit B dibenzylé (sol.CCl_4)	Oxydation du Produit A (sol.CCl_4)
1701 (8,5) + ép.	1715 (9)	1718 (6)	1696
1606 (3) + ép.	1606 (2)	1606 (1,5) (L)*	1675
1589 (2)	1589 (1)	1589 (1)	1585 (6) + ép.
1503 (6)	1501 (7)	1501 (6,5)	1470 (3,5) + ép.
	1490 (7)		1452 (2,5)
1462 (7) + 2 ép.	1460 (7)	1464 (4,5)	1432 (1,5)
	1453 (6)	1456 (4,5)	1412 (3)
1415 (3)	1421 (2) + ép. (L)	1421 (1)	1374 (4)
1390 (5)	1395 (2)	1398 (1)	1349 (2)
1368 (3)	1375 (3,5)	1377 (2)	1304 (5)
	1353 (3,5) + ép.	1355 (2)	1273 (5,5)
1333 (4)		1343 (2)	1197 (7,5)
1286 (3) + 2 ép.	1301 (7) + ép.	1310 (4) + ép.	1152 (2,5)
1279 (3)			1138 (5)
1236 (0,5)	1230 (10) + ép.	1230 (8)	1120 (5)
1218 (0,5)			1038 (4,5) + ép.
1200 (5,5)	1185 (3) + ép.	1193 (1,5) (L)	969 (2)
1172 (3) + ép.	1171 (2)	1175 (1)	950 (5)
1163 (2)			918 (2,5) + ép.
1122 (3)	1124 (4)	1126 (1,5)	881 (0,5)
	1104 (4)	1107 (2)	826 (2)
1086 (4,5)	1079 (6)	1081 (3,5)	678 (2)
	1068 (7,5)	1071 (5,5)	
1035 (3) + ép.	1035 (3)	1037 (2)	
	1021 (4)	1024 (2,5)	
1005 (2)			
950 (2)	960 (5,5) + ép.	964 (3)	
938 (0,5)		942 (1) (L)	
924 (2)	918 (2)	923 (1)	
854 (6)	860 (5) + ép.	861 (3)	
828 (1)	845 (4)	850 (3)	
794 (1)	776 (7) + ép.		
762 (8,5)	740 (5,5)		
710 (9)			
702 (9)	700 (10) + ép.	705 (7) + ép.	

* bande large



1536 (7)

1450 (1) + ép.

1421 (2) + ép.
1392 (3) + ép.
1361 (4,5) + ép.

1350 (2)
1327 (3)
1278 (6)
1262 (6,5)

1220 (3,5)

1150 (8)

1038 (1,5)
1015 (5)
967 (6)
932 (1,5)
917 (3)

888 (3,5)
868 (1,5)

765 (1)

1534 (7)
1462 (1)
1450 (2)
1434 (2,5)
1421 (3)

1363 (5) + ép.

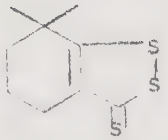
1341 (2)
1289 (7) + ép.

1253 (6)
1241 (4)

1177 (1)
1150 (7)
1077 (1)

1024 (6)
1001 (6)
949 (3)

897 (2,5)
887 (4,5)
841 (4)
814 (2)
802 (2)
756 (1)



1516 (7,5)
1471 (3,5)
1457 (4) + ép.

1389 (2,5)
1365 (2,5)
1356 (7) + ép.
1336 (3) + ép.
1297 (6,5)
1280 (6) + ép.

1235 (7) + ép.
1204 (3)
1168 (2)
1124 (1)
1095 (8)
1055 (5)
1044 (5)
1006 (5,5) + ép.
965 (5)
933 (0,5)

897 (6,5)
877 (6)
845 (2,5)

783 (1,5)
737 (1)

BIBLIOGRAPHIE

1. L.J.BELLAMY - The infra-red Spectra of Complex Molecules - 2ème édition Methuen - Londres 1958 p.132

2. B.BOTTCHER et A.LUTTRINGHAUS - Ann.Chem.557 89 (1947)

3. COMMISSION INTERNATIONALE DE NOMENCLATURE POUR LA CHIMIE ORGANIQUE - Bull. Soc.Chim. 1957,45

4. J.M.CONIA - Bull.Soc.Chim.1950 I 537

5. J.M.CONIA et A.LE CRAZ - Bull.Soc.Chim. 1960 1934

6. J.M.CONIA et Cl.NEVOT - Bull.Soc.Chim. 1959 493

7. J.M.CONIA et A.SANDRE-LE CRAZ - Tetrahedron Letters (à paraître)

8. O.GAUDIN et N.LOZAC'H . C.R. Acad. Sci. 1947 224 577

9. O.HUPPERT - U.S.Pat. 2.397.355 March 26 (1946) Chem.Abstr. 40 3774^7

10. N.LOZAC'H et L.LEGRAND - C.R. Acad.Sci. 232 2330-2 (1951)

11. A.THUILLIER - Thèse Caen 1961 p.67

12. A.THUILLIER et J.VIALLE - Bull.Soc.Chim. 1959 1398

13. G.VAVON, R.DULOU et N.LOZAC'H - Manipulations de chimie organique Masson Edit. 1946 p.123

14. D.E.WINKLER et S.A.BALLARD (to Shell Development Co) U.S. Pat. 2.443.811 June 22 (1948) Chem.Abstr. 43 1063 ab.

* *
*

INDEX

$C_9H_{10}OS$	Dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,15,15 11,1,7-binihexabinipentalatriène-1,7,11 dione-3,13	F = 312°	8,18
$C_9H_{10}OS_3$	Diméthyl-5,5 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (Produit A)	F = 96°	8
	Diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3 (Produit B)	F = 150°	8
$C_9H_{10}O_2S_2$	Diméthyl-5,5 dihydro-5,6 4H-benzodithiole-1,2 dione-3,7	F = 60°	15
$C_9H_{11}NOS_3$	Oxime de la diméthyl-5,5 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	F = 171°déc.	16
$C_9H_{12}S_3$	Diméthyl-5,5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	F = 95°	16,17
	Diméthyl-7,7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	F = 79°	24
$C_9H_{14}O_2$	Diméthyl-2,2 formyl-6 cyclohexanone	Eb_{13} = 82°	23
$C_{10}H_{13}N_3OS_3$	Semicarbazone de la diméthyl-5,5 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	F = 230°déc.	15
$C_{10}H_{13}OS_3I$	Iodure de diméthyl-5,5 méthylthio-3 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 ylium	F = 145°	14
	Iodure de diméthyl-7,7 méthylthio-3 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 ylium	Déc.=160°	23
$C_{11}H_{18}OS_2$	(Bisméthylthiométhylène)-2 diméthyl-4,4 cyclohexanone	Eb_1=130-135° déc.	16
$C_{18}H_{24}N_4S_2$	Bishydrazone de la dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,15,15 11,1,7-binihexabinipentalatriène-1,7,11 dione-3,13	Déc.= 50°	29
$C_{18}H_{24}S_2$	Dithia-9,10 tétraméthyl-5,5,15,15 11,1,7-binihexabinipentalatriène-1,7,11	F = 244°	29
$C_{23}H_{22}OS_3$	Dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 oxo-5 tétrahydro-4,5,6,7 benzodithiole-1,2 thione-3	F = 144°	24,25
$C_{23}H_{22}O_2S_3$	Dibenzyl-4,4 diméthyl-7,7 dihydro-6,7 4H-benzodithiole-1,2 dione-3,5	F = 156°	25

VU
Le Président du Jury

N. LOZAC'H

VU
Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS d'IMPRIMER
Caen, le
Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE